

1/7/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0000878725

WPI Acc no: 1975-68066W/197541

Purificn of acrylamide aq solns - by treating with mixt of cation and anion exchange resins

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)

Patent Family ( 1 patents, 1 countries )							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 50083323	A	19750705	JP 1973133740	A	19731129	197541	B

**Alerting Abstract JP A**

An aq. soln. of CH<sub>2</sub>:CHCONH<sub>2</sub> (I), prepd. by hydration of CH<sub>2</sub>:CHCN(II) in the presence of a metal catalyst, is purified by treating with a mixt. of a cation and an anion exchange resin.

In an example, an aq. soln. of 50 wt. % (I), prepd. by hydration of an aq. soln. of 25% (II) (1000 parts) over 50 parts formalin reduced Cu catalyst under N<sub>2</sub> at 110 degrees C for 10 hrs., were passed at 2m/hr through a column filled with a mixt. of 100 ml cation exchange resin (PK 208) and 100 ml anion exchange resin (PA 316) to give an aq. soln. of pure (I) (pH=5.8, impurities; 0.03 acrylic acid, <1 x 10<sup>-5</sup> Cu, <0.01 wt. % amines and trace amount of hydroquinone monomethyl ether; colour = 10 APHA).

**Title Terms /Index Terms/Additional Words:** PURIFICATION; ACRYLAMIDE; AQUEOUS; SOLUTION; TREAT; MIXTURE; CATION; ANION; EXCHANGE; RESIN

**File Segment:** CPI

**DWPI Class:** A41; E16

**Manual Codes (CPI/A-N):** A01-D06; A12-M; E10-D03C

1. **Original Publication Data by Authority**

2. **Japan**

**Publication No.** JP 50083323 A (Update 197541 B)

**Publication Date:** 19750705

**Assignee:** MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)

**Language:** JA

**Application:** JP 1973133740 A 19731129



特 許 願 (01)

(2,000円)

昭和48年11月29日

特許庁長官 斎藤英雄殿

## 1 発明の名称

アクリルアミド水溶液の精製法

## 2 発明者

住所 福岡県北九州市八幡区西王子町3番554-33号

氏名 岡野 敦 (ほか2名)

## 3 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏名 (576) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠島 秀雄

## 4 代理人 T100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏名 (6881) 木 色 林 (ほか2名)

## 5 添付書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 委任状 1通 (3) 願書副本 1通

明 細 書

## 1 発明の名称

アクリルアミド水溶液の精製法

## 2 特許請求の範囲

アクリロニトリルを金属含有触媒の存在下接触的に水和して得られるアクリルアミド水溶液を、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂より成る温床に過渡することを特徴とするアクリルアミド水溶液の精製法

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、アクリルアミド水溶液の精製法に関するものである。詳しくはアクリロニトリルを触媒の存在下接触水和して得られるアクリルアミド水溶液の精製法に関するものである。

アクリルアミドは紙力増強剤、沈澱凝集剤、土壤改質材等の多くの用途を有するポリアクリルアミドの原料として有用なものである。

従来、アクリルアミドはアクリロニトリルと水と硫酸とを反応させアクリルアミド硫酸塩とした後アンモニア等で中和することにより製造

⑩ 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 50-83323

⑬公開日 昭50.(1975) 7.5

⑭特願昭 48-133740

⑮出願日 昭48.(1973) 11.29

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6529 43

⑫日本分類

16 B631.11

⑬ Int.Cl?

C07C103/1334

C07C102/08

されていたが近年、アクリロニトリルを金属含有触媒の存在下水和して、アクリルアミドを製造する方法が開発されて来た。そして、この方法によれば、アクリルアミドは水溶液として得られるので、そのまま重合反応に供することができ極めて有利である。

しかしながら、實際上このアクリルアミド水溶液を直ちに重合反応に供しても、品質の良好なポリアクリルアミドを得ることができないばかりか、重合反応そのものが進行しない場合さえある。

かかる現象の原因としては、その製法に由来してアクリルアミド水溶液中に存在する種々の微量不純物が重合反応に影響を与えるものと推定され、不純物としては触媒金属の残存分、重合防止剤、有機酸などの反応副生成物が挙げられる。それ故これら不純物は重合に先立つてアクリルアミド水溶液から除いておく必要があるが、不純物を除去する方法として種々の方法が提案されている。イオン交換樹脂を用いる方法

が最も代表的なものであり、その一つに対イオンがアンモニウム塩である陽イオン交換樹脂を用いる方法が知られている。

しかしながらこの方法ではアクリルアミドが樹脂より遊離したアンモニアと反応し、新に不純物を生成するので好ましくなく、また不純物の一つであるアクリル酸のアンモニウム塩あるいはアミン塩も十分に除去することができない。

本発明者はこのような欠点を改良するために陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を併用する方法につき研究を行なつたところ、この方法では不純物の除去という点では一応満足のいく結果が達せられたが、他方次のような欠陥があることが見出された。

すなわち、アクリルアミド水溶液を最初に陽イオン交換樹脂に通液し、次いで陰イオン交換樹脂に通液する方法では、陽イオン交換樹脂の出口で水溶液のPH値が3.7以下になり極めて重合し易い状態になる。一方、陰イオン交換樹脂に通液し、しかる後陽イオン交換樹脂に通液す

る方法では、陰イオン交換樹脂通液後は不純物の有機酸が除去されPH値が高くなるものの陽イオン交換樹脂に通液すると再び酸が生成しPH値が3.7以下となり極めて重合し易い状態になる。そして、アクリルアミド水溶液はPH値が低い状態では重合しやすく、又高い状態では反応性に富み不純物を生成し易いので精製処理の際、出来るだけ中性に保持する必要がある。

本発明者らは、イオン交換樹脂による精製法につき、更に検討したところ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混床を用いることによつて上記の欠点を克服できることを見出し、本発明を達成したのである。

本発明は、アクリルアミド水溶液の工業的に有用な精製法を提供することを目的とし、この目的は、アクリロニトリルを金属含有触媒の存在下接触的に水和して得られるアクリルアミド水溶液を、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂より成る混床に通液することにより容易に達成出来る。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明に適用されるアクリルアミド水溶液とは金属含有触媒の存在下アクリロニトリルを接触水和することにより得られるものである。

アクリルアミドの製造に際し使用される金属含有触媒としては、種々のものが提案されているが、そのいずれもが本発明において使用できる。

触媒中に含有される金属としてはCu, Ag等のI族の金属、Zn, Cd, Hg, Ba等のII族の金属、Ga, In, Tl等のIII族の金属、Sn, Pb等のIV族の金属、Fe, Cr, Mo, W等のVI族の金属、Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt等のVIII族の金属、La, Ce, Th等の稀土類金属等が挙げられる。これらの金属は触媒中で金属、金属酸化物、金属塩等の形態あるいは他の金属と結合して化合物を形成した状態で存在する。

上記金属含有触媒のうち銅系の触媒は触媒性能、経済性等すべての面で優れており、このような銅系触媒としては具体的には例えば金属銅、

ワルマン銅；ラネー銅；還元銅；銅酸化物；硫酸銅、硝酸銅、磷酸銅、チオシアン酸銅、塩化銅のような無機酸の銅塩；脂肪酸銅のような有機酸の銅塩が挙げられる。この銅系触媒中にはCr, Ni, Co, Mo, Zn, Fe, W, Pd, Ti, Pt, Si, Rh, Rb, V等がそのまま、あるいは酸化物、硫化物として、あるいはまた銅と結合し化合物を形成した状態で存在してもよい。

なお、これらの触媒は、石棉、シリカゲル、グラフアイト、カーボンブラック、イオン交換樹脂等の担体に担持されていてもよい。

アクリロニトリルの水和反応は上記金属含有触媒の存在下、固定床又は懸濁床で室温～300℃、好ましくは、50～150℃の温度にて行なわれる。水の使用量はアクリロニトリルの化学量論量より多ければよいが、アクリロニトリルの水に対する溶解度が余り大きくなく均一液相反応を行なうことが難しいので、通常アクリロニトリルの化学量論量の数倍から数十倍用いられる。勿論、必要な場合にはメタノール、エ

タノール等のアルコール類を併用してもよい。また生成するアクリルアミドは重合性に富んでいるので反応を行なうにあたってはバイドロキノン、ターシャリブチルカテコール等の重合禁止剤が使用される。更に触媒によつてはその寿命を永くするため反応系を酸素不在下にしておくことが好ましい。

このようにして得られるアクリルアミドは水溶液の形態をしており、触媒を分離した後、本発明に従つて、微量の不純物を除去するため陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混床に通液される。

使用する陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂としてはいずれも市販のものが使用されるが、陽イオン交換樹脂としては強酸性型、即ちスルホン酸型で、多孔性かつ架橋度 $\gamma$ 以下、特に $1 \sim 4$ のものがアクリルアミド水溶液に対する安定性及び不純物の除去能力という面から望ましい。また樹脂の交換基の対イオンも $H$ 型がとくに良好である。

処理に先立つて出来るだけ除去しておくのが望ましい。

アクリルアミド水溶液と樹脂との接触は懸濁法、固定床法、移動床法いずれでもよいが、普通固定床法が採用される。通液は上昇流、下降流のいずれでもよく、流速は、通常 $0.1 \sim 2.0$  ml/min、好ましくは $1 \sim 5$  ml/min、圧力は常圧乃至 $5$  kg/cm<sup>2</sup>で実施されるが、この通液条件に限られるものでないことは勿論である。通液温度は樹脂の耐用温度以下、かつアクリルアミドが変質しない温度すなわち $60^\circ C$ 以下である。通液温度は低い方が好ましいが、アクリルアミド濃度が飽和を示す温度より低くてはならないことはいふまでもない。

樹脂層内に残留したアクリルアミドは常法に従つて例えば押出法、液抜き法等を採用することにより回収される。押し出法は通液と同程度の線速度で、樹脂量の $1/10$ 倍量程度までの水を通液することにより行なわれる。液抜き法は自然流下あるいは加圧することにより行なわれる。

#### 特開昭50- 83323 (3)

一方、陰イオン交換樹脂としては、同じく安定性及び除去能力の面から強塩基性の多孔性且つI型の樹脂で、その交換基の対イオンが炭酸塩型のような弱酸塩型の陰イオン交換樹脂が好ましい。

混床の形態は懸濁床でも固定床でもよいが、固定床で行なうのが最も一般的である。樹脂の混合比は通液する液の不純物の組成、樹脂の交換容量により適宜決定される。

上記イオン交換樹脂に通液される接触水和方法で得られたアクリルアミド水溶液は通常アクリルアミド濃度 $10 \sim 20$ の重量多である。しかし本願方法において処理するアクリルアミド水溶液の濃度はとくに限定されず、通液温度におけるアクリルアミドの水に対する溶解度以下の濃度であればよい。従つて反応液を濃縮したものにも充分適用でき更に高濃度水溶液の場合でも円滑に処理できる。

なお、アクリルアミド水溶液に残存する未反応アクリロニトリルは樹脂に悪影響を与えるので

樹脂の再生も通常混床の場合に用いられる方法がそのまま採用できる。すなわち、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との水中における比重の差を利用して逆洗により分離し行なわれる。このためには比重の差が出来るだけ大きい方がよく、通常陰イオン交換樹脂に粒度の小さいものを使用し、陽イオン交換樹脂に粒子の大きいものを使用することにより実施する。

分離した樹脂は常法に従つて再生され、必要に応じ所定の塩に変換される。そして再生後は充分水洗した後再び通液処理に供される。

以上のべた如く、アクリルアミド水溶液を本願方法により陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂の混床で処理することにより処理後のアクリルアミド水溶液のpHをほぼ中性に保持することが出来、アクリルアミドの品質を低下することなく精製効果を高めることが出来る。

次に、本発明方法を実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

## 実用例

## 1 アクリルアミド水溶液の製造

2モル・CuCl<sub>2</sub>水溶液(アクリルアミド0.3gを含む)に、70℃に加熱した倍量の20% NaOH水溶液を混合し、30分間で50℃にまで冷却した。次いでCuに対して4倍モルの37%ホルマリンを滴下した後、析出した金属銅を分別し、水洗してホルマリン還元銅触媒を調製した。

この触媒50部とアクリロニトリル25%水溶液1000部とを反応器に供給し窒素雰囲気下110℃で10時間反応を行なった。反応終了後触媒を分離し、アクリルアミドの31.9%水溶液を得た。

## 例1

前記製造例によつて得られたアクリルアミド水溶液を減圧濃縮し、アクリルアミド濃度を50%wtにした。このアクリルアミド水溶液を次の方法にて処理した。

直径21mm、長さ2000mmのイオン交換樹脂

## 特開昭50- 43323 (4)

樹脂塔に前もつて塩酸で再生して、H型にした多孔性陽イオン交換樹脂PK208(三菱化成工業株式会社製：商品名)100mlと前もつて炭酸ソーダで再生して、炭酸塩型にした多孔性陰イオン交換樹脂PA316(三菱化成工業株式会社製：商品名)100mlを混合し、前述の樹脂塔に充填した。この樹脂塔に前記製造方法で得られたアクリルアミド水溶液を流速2ml/HRで通液した。その結果を第1表に示す。

## 比較例1

直径21mm、長さ2000mmのイオン交換樹脂塔を2本準備した。その内の1本に前もつて塩酸で再生し、H型にした多孔性陽イオン交換樹脂100mlを充填(以下K塔と称する)し、他の1本の樹脂塔にはあらかじめ炭酸ソーダで再生し、炭酸塩型にした多孔性陰イオン交換樹脂100mlを充填(以下A塔と称する)した。例1で使用したのと同じアクリルアミド濃度50%wtの水溶液を、例1と同様の速度でK塔—A塔の順に直列的に通液した。その結果を第

1表に示す。

## 比較例2

比較例1で樹脂塔の順序をA塔—K塔と並び替えた以外全く同様にしてアクリルアミド水溶液を処理し、その結果を第1表に示す。

第 1 表

	樹脂塔出口の濃度		不 純 物				
	1段目	2段目	有機酸 (アクリル酸) wt% AAM	銅 wt% AAM	アミン類 wt% AAM	ヒドロキシ モノカルボ ニール wt% AAM	色 APHA
比較例1	3.6	9.3	0.006	0.1 <sup>×10<sup>4</sup></sup>	0.01	痕跡	10
比較例2	10.	3.7	0.03	0.1 <sup>×10<sup>4</sup></sup>	0.01 <sup>&gt;</sup>	痕跡	10
例 1	5.8	—	0.003	0.1 <sup>×10<sup>4</sup></sup>	0.01 <sup>&gt;</sup>	痕跡	10
処理前液	(5.7)	—	0.11	15 <sup>×10<sup>4</sup></sup>	0.3	35	20

表中 AAM は アクリルアミド を表す。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 木 邑 林

役 名 2 名

## 6 前記以外の代理人及び発明者

## (1) 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏 名 (0906) カメタ 長谷川

住 所 全 上

氏 名 (7000) 井 上 樹 倉 康 男

## (2) 発 明 者

住 所 福岡県北九州市八幡区幸神ノ丁6番315-46号

氏 名 村 田 好 史

住 所 福岡県北九州市八幡区幸神ノ丁6番1-33号

氏 名 山 田 紀 一

1/7/1

**DIALOG(R)File 351: Derwent WPI**

**(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.**

**0000878725**

**WPI Acc no: 1975-68066W/197541**

**Purificn of acrylamide aq solns - by treating with mixt of cation and anion exchange resins**

**Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)**

Patent Family ( 1 patents, 1 countries )							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 50083323	A	19750705	JP 1973133740	A	19731129	197541	B

**Alerting Abstract JP A**

**An aq. soln. of CH<sub>2</sub>:CHCONH<sub>2</sub> (I), prepd. by hydration of CH<sub>2</sub>:CHCN(II) in the presence of a metal catalyst, is purified by treating with a mixt. of a cation and an anion exchange resin.**

**In an example, an aq. soln. of 50 wt. % (I), prepd. by hydration of an aq. soln. of 25% (II) (1000 parts) over 50 parts formalin reduced Cu catalyst under N<sub>2</sub> at 110 degrees C for 10 hrs., were passed at 2m/hr through a column filled with a mixt. of 100 ml cation exchange resin (PK 208) and 100 ml anion exchange resin (PA 316) to give an aq. soln. of pure (I) (pH=5.8, impurities; 0.03 acrylic acid, <1 x 10<sup>-5</sup> Cu, <0.01 wt. % amines and trace amount of hydroquinone monomethyl ether; colour = 10 APHA).**

**Title Terms /Index Terms/Additional Words: PURIFICATION; ACRYLAMIDE; AQUEOUS; SOLUTION; TREAT; MIXTURE; CATION; ANION; EXCHANGE; RESIN**

**File Segment: CPI**

**DWPI Class: A41; E16**

**Manual Codes (CPI/A-N): A01-D06; A12-M; E10-D03C**

**1. Original Publication Data by Authority**

**2. Japan**

**Publication No. JP 50083323 A (Update 197541 B)**

**Publication Date: 19750705**

**Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD (MITU)**

**Language: JA**

**Application: JP 1973133740 A 19731129**



特 許 願 (01)

(2,000円)

昭和48年11月29日

特許庁長官 斎藤英雄殿

## 1 発明の名称

アクリルアミド水溶液の精製法

## 2 発明者

住所 福岡県北九州市八幡区西王子町3番554-33号

氏名 岡野 敦

(ほか2名)

## 3 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏名 (576) 三菱化成工業株式会社

代表取締役 篠島秀雄

方式  
審査

## 4 代理人 T100

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏名 (6881) 木村 色 林

(ほか2名)

## 5 添付書類の目録

(1) 明細書 1通 (2) 委任状 1通 (3) 願書副本 1通

明 細 書

## 1 発明の名称

アクリルアミド水溶液の精製法

## 2 特許請求の範囲

アクリロニトリルを金属含有触媒の存在下接触的に水和して得られるアクリルアミド水溶液を、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂より成る温床に過渡することを特徴とするアクリルアミド水溶液の精製法

## 3 発明の詳細な説明

本発明は、アクリルアミド水溶液の精製法に関するものである。詳しくはアクリロニトリルを触媒の存在下接触水和して得られるアクリルアミド水溶液の精製法に関するものである。

アクリルアミドは紙力増強剤、沈澱凝集剤、土壌改質材等の多くの用途を有するポリアクリルアミドの原料として有用なものである。

従来、アクリルアミドはアクリロニトリルと水と硫酸とを反応させアクリルアミド硫酸塩とした後アンモニア等で中和することにより製造

されていたが、近年、アクリロニトリルを金属含有触媒の存在下水和して、アクリルアミドを製造する方法が開発されて来た。そして、この方法によれば、アクリルアミドは水溶液として得られるので、そのまま重合反応に供することができ極めて有利である。

しかしながら、實際上このアクリルアミド水溶液を直ちに重合反応に供しても、品質の良好なポリアクリルアミドを得ることができないばかりか、重合反応そのものが進行しない場合さえある。

かかる現象の原因としては、その製法に由来してアクリルアミド水溶液中に存在する種々の微量不純物が重合反応に影響を与えるものと推定され、不純物としては触媒金属の残存分、重合防止剤、有機酸などの反応副生成物が挙げられる。それ故これら不純物は重合に先立つてアクリルアミド水溶液から除いておく必要があるが、不純物を除去する方法として種々の方法が提案されている。イオン交換樹脂を用いる方法

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 50-83323

④公開日 昭50.(1975) 7.5

②特願昭 48-133740

②出願日 昭48.(1973) 11.29

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6529 43

⑤日本分類

16 B631.11

⑤ Int. Cl<sup>3</sup>

C07C103/1334

C07C102/08

が最も代表的なものであり、その一つに对イオンがアンモニウム塩である陽イオン交換樹脂を用いる方法が知られている。

しかしながらこの方法ではアクリルアミドが樹脂より遊離したアンモニアと反応し、新に不純物を生成するので好ましくなく、また不純物の一つであるアクリル酸のアンモニウム塩あるいはアミン塩も十分に除去することができない。

本発明者はこのような欠点を改良するために陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を併用する方法につき研究を行なつたところ、この方法では不純物の除去という点では一応満足のいく結果が達せられたが、他方次のような欠陥があることが見出された。

すなわち、アクリルアミド水溶液を最初に陽イオン交換樹脂に通液し、次いで陰イオン交換樹脂に通液する方法では、陽イオン交換樹脂の出口で水溶液のPH値が3.7以下になり極めて重合し易い状態になる。一方、陰イオン交換樹脂に通液し、しかる後陽イオン交換樹脂に通液す

る方法では、陰イオン交換樹脂通液後は不純物の有機酸が除去されPH値が高くなるものの陽イオン交換樹脂に通液すると再び酸が生成しPH値が3.7以下となり極めて重合し易い状態になる。そして、アクリルアミド水溶液はPH値が低い状態では重合しやすく、又高い状態では反応性に富み不純物を生成し易いので精製処理の際、出来るだけ中性に保持する必要がある。

本発明者らは、イオン交換樹脂による精製法につき、更に検討したところ、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混床を用いることによつて上記の欠点を克服できることを見出し、本発明を達成したのである。

本発明は、アクリルアミド水溶液の工業的に有用な精製法を提供することを目的とし、この目的は、アクリロニトリルを金属含有触媒の存在下接触的に水和して得られるアクリルアミド水溶液を、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂より成る混床に通液することにより容易に達成出来る。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明に適用されるアクリルアミド水溶液とは金属含有触媒の存在下アクリロニトリルを接触水和することにより得られるものである。

アクリルアミドの製造に際し使用される金属含有触媒としては、種々のものが提案されているが、そのいずれもが本発明において使用できる。

触媒中に含有される金属としてはCu, Ag等のI族の金属、Zn, Cd, Hg, Ba等のII族の金属、Ga, In, Tl等のIII族の金属、Sn, Pb等のIV族の金属、Te, Cr, Mo, W等のVI族の金属、Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt等のVIII族の金属、La, Ce, Th等の稀土類金属等が挙げられる。これらの金属は触媒中で金属、金属酸化物、金属塩等の形態あるいは他の金属と結合して化合物を形成した状態で存在する。

上記金属含有触媒のうち銅系の触媒は触媒性能、経済性等すべての面で優れており、このような銅系触媒としては具体的には例えば金属銅、

フルマン銅；ラネー銅；還元銅；銅酸化物；硫酸銅，硝酸銅，磷酸銅，チオシアン酸銅，塩化銅のような無機酸の銅塩；脂肪酸銅のような有機酸の銅塩が挙げられる。この銅系触媒中にはCr, Ni, Co, Mo, Zn, Fe, W, Pd, Ti, Pt, Si, Rh, Rb, V等がそのまま、あるいは酸化物、硫化物として、あるいはまた銅と結合し化合物を形成した状態で存在してもよい。

なお、これらの触媒は、石棉、シリカゲル、グラフアイト、カーボンブラック、イオン交換樹脂等の担体に担持されていてもよい。

アクリロニトリルの水和反応は上記金属含有触媒の存在下、固定床又は懸濁床で室温～300℃、好ましくは、50～150℃の温度にて行なわれる。水の使用量はアクリロニトリルの化学量論量より多ければよいが、アクリロニトリルの水に対する溶解度が余り大きくなく均一液相反応を行なうことが難しいので、通常アクリロニトリルの化学量論量の数倍から数十倍用いられる。勿論、必要な場合にはメタノール、エ



タノール等のアルコール類を併用してもよい。また生成するアクリルアミドは重合性に富んでいるので反応を行なうにあたってはヒドロキノン、ターシャリブチルカテコール等の重合禁止剤が使用される。更に触媒によつてはその寿命を永くするため反応系を酸素不在下にしておくことが好ましい。

このようにして得られるアクリルアミドは水溶液の形態をしており、触媒を分離した後、本発明に従つて、微量の不純物を除去するため陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂の混床に通液される。

使用する陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂としてはいずれも市販のものが使用されるが、陽イオン交換樹脂としては強酸性型、即ちスルホン酸型で、多孔性かつ架橋度 $\gamma$ 以下、特に $1 \sim 4$ のものがアクリルアミド水溶液に対する安定性及び不純物の除去能力という面から望ましい。また樹脂の交換基の対イオンも $H$ 型がとくに良好である。

処理に先立つて出来るだけ除去しておくのが望ましい。

アクリルアミド水溶液と樹脂との接触は懸濁法、固定床法、移動床法いずれでもよいが、普通固定床法が採用される。通液は上昇流、下降流のいずれでもよく、流速は、通常 $0.1 \sim 2.0$   $ml/min$ 、好ましくは $1 \sim 5$   $ml/min$ 、圧力は常圧乃至 $5g/cm^2$ で実施されるが、この通液条件に限られるものでないことは勿論である。通液温度は樹脂の耐用温度以下、かつアクリルアミドが変質しない温度すなわち $60^\circ C$ 以下である。通液温度は低い方が好ましいが、アクリルアミド濃度が飽和を示す温度より低くてはならないことはいふまでもない。

樹脂層内に残留したアクリルアミドは常法に従つて例えば押出法、液抜き法等を採用することにより回収される。押し出法は通液と同程度の線速度で、樹脂量の $10$ 倍量程度までの水を通液することにより行なわれる。液抜き法は自然流下あるいは加圧することにより行なわれる。

#### 特開昭50- 83323 (3)

一方、陰イオン交換樹脂としては、同じく安定性及び除去能力の面から強塩基性の多孔性且つI型の樹脂で、その交換基の対イオンが炭酸塩型のような弱塩基型の陰イオン交換樹脂が好ましい。

混床の形態は懸濁床でも固定床でもよいが、固定床で行なうのが最も一般的である。樹脂の混合比は通液する液の不純物の組成、樹脂の交換容量により適宜決定される。

上記イオン交換樹脂に通液される接触水和方法で得られたアクリルアミド水溶液は通常アクリルアミド濃度 $10 \sim 40$ の重量%である。しかし本願方法において処理するアクリルアミド水溶液の濃度はとくに限定されず、通液温度におけるアクリルアミドの水に対する溶解度以下の濃度であればよい。従つて反応液を濃縮したものにも充分適用でき更に高濃度水溶液の場合でも円滑に処理できる。

なお、アクリルアミド水溶液に残存する未反応アクリロニトリルは樹脂に悪影響を与えるので

樹脂の再生も通常混床の場合に用いられる方法がそのまま採用できる。すなわち、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との水中における比重の差を利用して逆洗により分離し行なわれる。このためには比重の差が出来るだけ大きい方がよく、通常陰イオン交換樹脂に粒度の小さいものを使用し、陽イオン交換樹脂に粒子の大きいものを使用することにより実施する。

分離した樹脂は常法に従つて再生され、必要に応じ所定の塩に変換される。そして再生後は充分水洗した後再び通液処理に供される。

以上のべた如く、アクリルアミド水溶液を本願方法により陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂の混床で処理することにより処理後のアクリルアミド水溶液の $pH$ をほぼ中性に保持することが出来、アクリルアミドの品質を低下することなく精製効果を高めることが出来る。

次に、本発明方法を実施例により具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

## 実施例

## I アクリルアミド水溶液の製造

2モル・CuCl<sub>2</sub> 水溶液(アクリルアミド0.3gを含む)に、70℃に加熱した倍量の20g NaOH水溶液を混合し、30分間で50℃にまで冷却した。次いでCuに対して4倍モルの37gホルマリンを滴下した後、析出した金属銅を尹別し、水洗してホルマリン還元銅触媒を調製した。

この触媒50部とアクリロニトリル25g水溶液1000部とを反応槽に供給し窒素雰囲気下110℃で10時間反応を行なった。反応終了後触媒を分離し、アクリルアミドの31.9%水溶液を得た。

## II 例1

前記製造例によつて得られたアクリルアミド水溶液を減圧濃縮し、アクリルアミド濃度を50gwtにした。このアクリルアミド水溶液を次の方法にて処理した。

直径21mm、長さ2000mmのイオン交換樹脂

1袋に示す。

## 比較例2

比較例1で樹脂塔の順序をA塔→E塔と並び替えた以外全く同様にしてアクリルアミド水溶液を処理し、その結果を第1表に示す。

第1表

	樹脂塔出口の		不純物				
	1段目	2段目	有機酸 (アクリ酸) wt% AAM	銅 wt% AAM	アミン類 wt% AAM	ヒドロキシ モノ/ジ/トリ アミン wt% AAM	色 APHA
比較例1	3.6	9.3	0.004	0.1 <sup>100</sup>	0.01	痕跡	10
比較例2	10	3.7	0.03	0.1 <sup>100</sup>	0.01 <sup>100</sup>	痕跡	10
例1	5.8	—	0.003	0.1 <sup>100</sup>	0.01 <sup>100</sup>	痕跡	10
処理前液	(5.9)		0.11	15 <sup>100</sup>	0.3	35	20

表中 AAM は アクリルアミド を表す。

出 願 人 三井化成工業株式会社

代 理 人 弁理士 木 邑 林

ほか2名

## 特開昭50- 93323 (4)

脂塔に前もつて塩酸で再生して、H型にした多孔性陽イオン交換樹脂 PK208(三菱化成工業株式会社製:商品名)100mlと前もつて炭酸ソーダで再生して、炭酸塩型にした多孔性陰イオン交換樹脂 PA316(三菱化成工業株式会社製:商品名)100mlを混合し、前述の樹脂塔に充填した。この樹脂塔に前記製造方法で得られたアクリルアミド水溶液を流速2ml/HRで通液した。その結果を第1表に示す。

## 比較例1

直径21mm、長さ2000mmのイオン交換樹脂塔を2本準備した。その内の1本に前もつて塩酸で再生し、H型にした多孔性陽イオン交換樹脂100mlを充填、(以下E塔と称する)し、他の1本の樹脂塔にはあらかじめ炭酸ソーダで再生し、炭酸塩型にした多孔性陰イオン交換樹脂100mlを充填(以下A塔と称する)した。例1で使用したのと同じアクリルアミド濃度50gwtの水溶液を、例1と同様の速度でE塔→A塔の順に直列的に通液した。その結果を第

## 6 前記以外の代理人及び発明者

## (1) 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三井化成工業株式会社内  
氏 名 (0906) 弁護士 長 谷 川

住 所 全 上  
氏 名 (7000) 弁護士 根 倉 康 男

## (2) 発明者

住 所 福岡県北九州市八幡区幸神ノ丁6番315-46号  
氏 名 村 田 好 史

住 所 福岡県北九州市八幡区幸神ノ丁6番1-35号  
氏 名 山 田 紀 一